

10/510244  
PCT/JP03/04750  
15.04.03

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 4月16日

REC'D 06 JUN 2003

出願番号

Application Number:

特願2002-113545

WIPO PCT

[ST.10/C]:

[JP2002-113545]

出願人

Applicant(s):

ユーシーティー株式会社  
三井造船株式会社

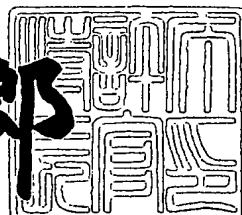
**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月20日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3036780

【書類名】 特許願

【整理番号】 UCRI026

【提出日】 平成14年 4月16日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/00  
F04B 9/00

【発明の名称】 レジスト膜除去装置及びレジスト膜除去方法、並びに有機物除去装置及び有機物除去方法

【請求項の数】 27

【発明者】

【住所又は居所】 東京都文京区本郷4丁目1番4号 ユーシーティー株式会社内

【氏名】 遠藤 民夫

【発明者】

【住所又は居所】 東京都文京区本郷4丁目1番4号 ユーシーティー株式会社内

【氏名】 佐藤 淳

【発明者】

【住所又は居所】 東京都文京区本郷4丁目1番4号 ユーシーティー株式会社内

【氏名】 天野 泰彦

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県玉野市玉3丁目1番1号 三井造船株式会社 玉野事業所内

【氏名】 田村 哲司

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県玉野市玉3丁目1番1号 三井造船株式会社 玉野事業所内

【氏名】 西村 直之

## 【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区米ヶ袋2-1-17-301

【氏名】 大見 忠弘

## 【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 東北大学工学部電子工  
学科内

【氏名】 横井 生憲

## 【特許出願人】

【識別番号】 596089517

【氏名又は名称】 ユーシーティー株式会社

## 【特許出願人】

【識別番号】 000005902

【氏名又は名称】 三井造船株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100090273

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 國分 孝悦

【電話番号】 03-3590-8901

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 035493

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9814281

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 レジスト膜除去装置及びレジスト膜除去方法、並びに有機物除去装置及び有機物除去方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リソグラフィー工程において用いられるレジスト膜除去装置であって、

表面にレジスト膜が形成された平坦な基板を洗浄対象としており、前記基板を移動せしめる移動手段と、洗浄液を高温の液滴状として噴霧する略線状の噴霧手段と、前記基板及び前記噴霧手段を内包する閉鎖空間を構成する閉鎖手段とを備え、前記閉鎖手段内で前記基板の前記レジスト膜が前記噴霧手段と対向させた状態で、前記噴霧手段により前記液滴状の洗浄液を前記レジスト膜に接触せしめるに際して、

前記閉鎖手段内の温度及び湿度を所定に調節し、前記液滴状の洗浄液が前記レジスト膜に接触する際の温度を制御することを特徴とするレジスト膜除去装置。

【請求項2】 洗浄対象である前記基板がフラット・パネル・ディスプレーのガラス基板であることを特徴とする請求項1に記載のレジスト膜除去装置。

【請求項3】 プリント基板のリソグラフィー工程において用いられる有機物除去装置であって、

表面に有機物が付着した平坦な前記プリント基板を洗浄対象としており、前記プリント基板を移動せしめる移動手段と、洗浄液を高温の液滴状として噴霧する略線状の噴霧手段と、前記プリント基板及び前記噴霧手段を内包する閉鎖空間を構成する閉鎖手段とを備え、

前記閉鎖手段内で前記プリント基板の前記有機物が前記噴霧手段と対向させた状態で、前記噴霧手段により前記液滴状の洗浄液を前記有機物に接触せしめるに際して、

前記閉鎖手段内の温度及び湿度を所定に調節し、前記液滴状の洗浄液が前記有機物に接触する際の温度を制御することを特徴とする有機物除去装置。

【請求項4】 リソグラフィー工程において用いられるレジスト膜除去装置であって、

表面にレジスト膜が形成された洗浄対象である基板を保持する保持手段と、

洗浄液を高温の液滴状として噴霧する噴霧手段と、

前記レジスト膜に前記噴霧手段を対向させた状態で、前記基板及び前記噴霧手段を内包する閉鎖空間を構成する閉鎖手段とを備え、

前記噴霧手段により前記レジスト膜に前記液滴状の洗浄液を接触せしめるに際して、

前記閉鎖手段内の温度及び湿度を所定に調節し、前記液滴状の洗浄液が前記レジスト膜に接触する際の温度を制御することを特徴とするレジスト膜除去装置。

【請求項5】 洗浄対象である前記基板が半導体基板であることを特徴とする請求項4に記載のレジスト膜除去装置。

【請求項6】 洗浄対象である前記基板が略円形状のものであることを特徴とする請求項4又は5に記載のレジスト膜除去装置。

【請求項7】 前記基板を回転させながら洗浄することを特徴とする請求項6に記載のレジスト膜除去装置。

【請求項8】 洗浄対象である前記基板がフォトリソグラフィーに用いるフォトマスクであることを特徴とする請求項4に記載のレジスト膜除去装置。

【請求項9】 前記噴霧手段は、水又は薬液を供給する第1のノズルと、水蒸気又は高温ガスを供給する第2のノズルとを有し、

前記第2のノズルから供給される水蒸気又は高温ガスにより、前記第1のノズルから供給される水又は薬液を液滴状の洗浄液として前記レジスト膜に接触せしめることを特徴とする請求項1, 2, 4~8のいずれか1項に記載のレジスト膜除去装置。

【請求項10】 前記噴霧手段は、水又は薬液を供給する第1のノズルと、水蒸気及び高温ガスを混合してなる温度100%の高温ガスを供給する第2のノズルとを有し、

前記第2のノズルから供給される前記温度100%の高温ガスにより、前記第1のノズルから供給される水又は薬液を液滴状の洗浄液として前記レジスト膜に

接触せしめることを特徴とする請求項1, 2, 4~8のいずれか1項に記載のレジスト膜除去装置。

【請求項11】 前記噴霧手段は、水又は薬液を供給するノズルを有し、前記ノズルは、水又は薬液を液滴状の洗浄液として前記レジスト膜に接触せしめることを特徴とする請求項1, 2, 4~9のいずれか1項に記載のレジスト膜除去装置。

【請求項12】 前記液滴状の洗浄液が前記レジスト膜に接触する際の温度を70°C以上の値に制御することを特徴とする請求項1, 2, 4~6のいずれか1項に記載のレジスト膜除去装置。

【請求項13】 前記薬液はレジスト変質促進成分を含むものであることを特徴とする請求項1, 2, 4~12のいずれか1項に記載のレジスト膜除去装置。

【請求項14】 前記第1のノズルから供給される水又は薬液の温度を7°C以上の値とすることを特徴とする請求項9~13のいずれか1項に記載のレジスト膜除去装置。

【請求項15】 前記第1のノズルから供給される水又は薬液の温度を70°C以上の値に加熱する加熱手段を備えることを特徴とする請求項14に記載のレジスト膜除去装置。

【請求項16】 リソグラフィー工程において実行されるレジスト膜除去方法であって、

基板表面に形成されたレジスト膜を除去するに際して、前記基板を閉鎖空間内に保持し、前記閉鎖空間内の温度及び湿度を所定に調節した状態で、洗浄液を当該温度調節で温度制御された液滴状として前記レジスト膜に接触せしめることを特徴とするレジスト膜除去方法。

【請求項17】 洗浄対象である前記基板が半導体基板であることを特徴とする請求項16に記載のレジスト膜除去方法。

【請求項18】 洗浄対象である前記基板が略円形状のものであることを特徴とする請求項17に記載のレジスト膜除去方法。

【請求項19】 前記基板を回転させながら洗浄することを特徴とする請求

項18に記載のレジスト膜除去方法。

【請求項20】 洗浄対象である前記基板がフォトリソグラフィーに用いる  
フォトマスクであることを特徴とする請求項17に記載のレジスト膜除去方法。

【請求項21】 リソグラフィー工程において実行されるレジスト膜除去方  
法であって、

平坦な基板表面に形成されたレジスト膜を除去するに際して、

前記基板を閉鎖空間内へ移動させ、前記閉鎖空間内の温度及び湿度を所定に調  
節した状態で、洗浄液を線状ノズルにより、当該温度調節で温度制御された液滴  
状として前記レジスト膜に接触せしめることを特徴とするレジスト膜除去方法。

【請求項22】 洗浄対象である前記基板がフラット・パネル・ディスプレー  
の基板であることを特徴とする請求項21に記載のレジスト膜除去方法。

【請求項23】 プリント基板のリソグラフィー工程において実行される有  
機物除去方法であって、

平坦な前記プリント基板表面に付着した有機物を除去するに際して、

前記プリント基板を閉鎖空間内へ移動させ、前記閉鎖空間内の温度及び湿度を  
所定に調節した状態で、洗浄液を線状ノズルにより、当該温度調節で温度制御さ  
れた液滴状として前記有機物に接触せしめることを特徴とする有機物除去方法。

【請求項24】 水蒸気又は高温ガスにより、水又は薬液を液滴状の洗浄液  
として、前記レジスト膜に接触せしめることを特徴とする請求項16～22のい  
ずれか1項に記載のレジスト膜除去方法。

【請求項25】 前記液滴状の洗浄液が前記レジスト膜に接触する際の温度  
を70℃以上の範囲内の値に制御することを特徴とする請求項16～22, 24  
のいずれか1項に記載のレジスト膜除去方法。

【請求項26】 前記薬液はレジスト変質促進成分を含むものであることを  
特徴とする請求項16～22, 24, 25のいずれか1項に記載のレジスト膜除  
去方法。

【請求項27】 前記水又は薬液の温度を70℃以上の値とすることを特徴  
とする請求項24～26のいずれか1項に記載のレジスト膜除去方法。

【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体基板やガラス基板に半導体集積回路等の微細構造を形成するためのリソグラフィー工程において不可欠であるレジスト除去を行うための装置及び方法、並びにプリント基板を対象とした有機物除去装置及び方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

現在、レジスト膜を除去する手法としては、酸素プラズマによりレジスト膜を灰化除去する方法と、有機溶媒（フェノール系・ハロゲン系など有機溶媒、90°C～130°C）を用いてレジスト膜を加熱溶解させる方法、または濃硫酸・過酸化水素を用いる加熱溶解法がある。これら何れの手法も、レジスト膜を分解し溶解するための時間、エネルギー及び化学材料が必要であり、リソグラフィー工程の負担となっている。このような灰化や溶解による除去に替わる新しいレジスト除去技術への要求は大きいが、除去技術の開発は未だ数少ない。現在のところ、洗浄液を用い高周波超音波の除去作用を利用する技術や、洗浄液の蒸気をノズルから噴出してレジストに接触させる技術等が開発途上にある。

## 【0003】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記の除去技術は、何れもレジストに対応した適切な物理的・化学的制御が困難であり、特に後者の洗浄液の蒸気を用いる技術では、装置構成の簡易化を図れる一方で、レジストへの蒸気の接触時における当該蒸気の温度制御がままならず、十分な除去効果を得られないという問題がある。

## 【0004】

そこで本発明の目的は、洗浄液を基板表面のレジスト膜（又は有機物）に噴霧して当該レジスト膜（又は有機物）を除去するに際して、エネルギー低減化を考慮して洗浄液を液滴状態とし、更にはレジスト膜（又は有機物）に接触するときの前記液滴の温度を所望に制御し、確実なレジスト膜（又は有機物）の除去を可能とすることにあり、資源・エネルギー多消費型技術からの脱却、即ちレジスト（又は有機物）の除去にエネルギーや化学溶剤に依存しない環境共生型技術を実

現させるレジスト膜（有機物）除去装置及びレジスト膜（有機物）除去方法を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明のレジスト膜除去装置は、リソグラフィー工程において用いられるレジスト膜除去装置であって、表面にレジスト膜が形成された表面が平坦な基板を洗浄対象としており、前記基板を移動せしめる移動手段と、洗浄液を高温の液滴状として噴霧する略線状の噴霧手段と、前記基板及び前記噴霧手段を内包する閉鎖空間を構成する閉鎖手段とを備え、前記閉鎖手段内で前記基板の前記レジスト膜が前記噴霧手段と対向させた状態で、前記噴霧手段により前記液滴状の洗浄液を前記レジスト膜に接触せしめるに際して、前記閉鎖手段内の温度及び湿度を所定に調節し、前記液滴状の洗浄液が前記レジスト膜に接触する際の温度を制御することを特徴とする。

【0006】

本発明のレジスト膜除去装置の一態様では、洗浄対象である前記基板がフラット・パネル・ディスプレーのガラス基板である。

【0007】

本発明の有機物除去装置は、プリント基板のリソグラフィー工程において用いられる有機物除去装置であって、表面に有機物が付着した平坦な前記プリント基板を洗浄対象としており、前記プリント基板を移動せしめる移動手段と、洗浄液を高温の液滴状として噴霧する略線状の噴霧手段と、前記プリント基板及び前記噴霧手段を内包する閉鎖空間を構成する閉鎖手段とを備え、前記閉鎖手段内で前記プリント基板の前記有機物が前記噴霧手段と対向させた状態で、前記噴霧手段により前記液滴状の洗浄液を前記有機物に接触せしめるに際して、前記閉鎖手段内の温度及び湿度を所定に調節し、前記液滴状の洗浄液が前記有機物に接触する際の温度を制御することを特徴とする。

【0008】

本発明のレジスト膜除去装置は、リソグラフィー工程において用いられるレジスト膜除去装置であって、表面にレジスト膜が形成された洗浄対象である基板を

保持する保持手段と、洗浄液を高温の液滴状として噴霧する噴霧手段と、前記レジスト膜に前記噴霧手段を対向させた状態で、前記基板及び前記噴霧手段を内包する閉鎖空間を構成する閉鎖手段とを備え、前記噴霧手段により前記レジスト膜に前記液滴状の洗浄液を接触せしめるに際して、前記閉鎖手段内の温度及び温度を所定に調節し、前記液滴状の洗浄液が前記レジスト膜に接触する際の温度を制御することを特徴とする。

## 【0009】

本発明のレジスト膜除去装置の一態様では、洗浄対象である前記基板が半導体基板である。

## 【0010】

本発明のレジスト膜除去装置の一態様では、洗浄対象である前記基板が略円形状のものである。

## 【0011】

本発明のレジスト膜除去装置の一態様では、前記基板を回転させながら洗浄する。

## 【0012】

本発明のレジスト膜除去装置の一態様では、洗浄対象である前記基板がフォトリソグラフィーに用いるフォトマスクである。

## 【0013】

本発明のレジスト膜除去装置の一態様では、前記噴霧手段は、水又は薬液を供給する第1のノズルと、水蒸気又は高温ガスを供給する第2のノズルとを有し、前記第2のノズルから供給される水蒸気又は高温ガスにより、前記第1のノズルから供給される水又は薬液を液滴状の洗浄液として前記レジスト膜に接触せしめる。

## 【0014】

本発明のレジスト膜除去装置の一態様では、前記噴霧手段は、水又は薬液を供給する第1のノズルと、水蒸気及び高温ガスを混合してなる温度100%の高温ガスを供給する第2のノズルとを有し、前記第2のノズルから供給される前記温度100%の高温ガスにより、前記第1のノズルから供給される水又は薬液を液

滴状の洗浄液として前記レジスト膜に接触せしめる。

【0015】

本発明のレジスト膜除去装置の一態様では、前記噴霧手段は、水又は薬液を供給するノズルを有し、前記ノズルは、水又は薬液を液滴状の洗浄液として前記レジスト膜に接触せしめる。

【0016】

本発明のレジスト膜除去装置の一態様では、前記噴霧手段は、前記液滴状の洗浄液が前記レジスト膜に接触する際の温度を70℃以上の値に制御する。

【0017】

本発明のレジスト膜除去装置の一態様では、前記薬液はレジスト変質促進成分を含むものである。

【0018】

本発明のレジスト膜除去装置の一態様では、前記第1のノズルから供給される水又は薬液の温度を70℃以上の値とする。

【0019】

本発明のレジスト膜除去装置の一態様は、前記第1のノズルから供給される水又は薬液の温度を70℃以上の値に加熱する加熱手段を備える。

【0020】

本発明のレジスト膜除去方法は、リソグラフィー工程において実行されるレジスト膜除去方法であって、基板表面に形成されたレジスト膜を除去するに際して、前記基板を閉鎖空間内に保持し、前記閉鎖空間内の温度及び湿度を温度に調節した状態で、洗浄液を当該温度調節で温度制御された液滴状として前記レジスト膜に接触せしめる。

【0021】

本発明のレジスト膜除去方法の一態様では、洗浄対象である前記基板が半導体基板である。

【0022】

本発明のレジスト膜除去方法の一態様では、洗浄対象である前記基板が略円形状のものである。

## 【0023】

本発明のレジスト膜除去方法の一態様では、前記基板を回転させながら洗浄する。

## 【0024】

本発明のレジスト膜除去方法の一態様では、洗浄対象である前記基板がフォトリソグラフィーに用いるフォトマスクである。

## 【0025】

本発明のレジスト膜除去方法は、リソグラフィー工程において実行されるレジスト膜除去方法であって、平坦な基板表面に形成されたレジスト膜を除去するに際して、前記基板を閉鎖空間内へ移動させ、前記閉鎖空間内の温度及び温度を所定に調節した状態で、洗浄液を線状ノズルにより、当該温度調節で温度制御された液滴状として前記レジスト膜に接触せしめることを特徴とする。

## 【0026】

本発明のレジスト膜除去方法の一態様では、洗浄対象である前記基板がフラット・パネル・ディスプレーの基板である。

## 【0027】

本発明の有機物除去方法は、プリント基板のリソグラフィー工程において実行される有機物除去方法であって、平坦な前記プリント基板表面に付着した有機物を除去するに際して、前記プリント基板を閉鎖空間内へ移動させ、前記閉鎖空間内の温度及び温度を所定に調節した状態で、洗浄液を線状ノズルにより、当該温度調節で温度制御された液滴状として前記有機物に接触せしめることを特徴とする。

## 【0028】

本発明のレジスト膜除去方法の一態様では、水蒸気又は高温ガスにより、水又は薬液を液滴状の洗浄液として、前記レジスト膜に接触せしめる。

## 【0029】

本発明のレジスト膜除去方法の一態様では、前記液滴状の洗浄液が前記レジスト膜に接触する際の温度を70℃以上の範囲内の値に制御する。

## 【0030】

本発明のレジスト膜除去方法の一態様では、前記薬液はレジスト変質促進成分を含むものである。

【0031】

発明のレジスト膜除去方法の一態様では、前記水又は薬液の温度を70℃以上の値とする。

【0032】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を適用した好適な諸実施形態について、図面を参照しながら詳細に説明する。

これらの実施形態では、リソグラフィー工程において必須のレジスト除去を実行する具体的な装置及び方法を開示する。リソグラフィー工程とは、半導体集積回路等の微細構造を形成するために、基板表面にレジスト膜を接着させ、マスクに形成される微細構造パターン間隙を通して電磁波エネルギーを照射し、照射部位と非照射部位とのレジスト溶解性の差異を利用してパターンを現像し、パターンエッチングを行なう工程である。

【0033】

（第1の実施形態）

本実施形態では、フラット・パネル・ディスプレイ（FPD）に供される、略矩形状のガラス基板を洗浄対象とする枚葉式レジスト除去装置及びこれを用いた除去方法を例示する。

【0034】

図1は、第1の実施形態によるレジスト膜除去装置の概略構成を示す断面図である。

この装置は、洗浄対象であるガラス基板111が載置され、洗浄表面を晒した状態で移動させるコンベア状の基板搬出入機構103と、基板搬出入機構103によりガラス基板111が搬入・搬出され、内部にガラス基板111を設置した状態で当該ガラス基板111を内包する閉鎖空間を構成する処理チャンバー101と、洗浄液をいわゆる液滴状態でガラス基板111の表面に噴霧する噴霧ノズル102とを備えて構成されている。

## 【0035】

処理チャンバー101は、樹脂又はSUSからなり、処理の終了した洗浄液を排出する配管を有する排液機構112と、当該チャンバー内の雰囲気を所望の温度及び湿度に制御する温度・湿度制御機構113と、後述するN<sub>2</sub>等の高温ガスの供給ライン132を用いる際に、不足する熱量を水蒸気等の供給により補給する熱量補給配管118とを備えて構成されている。この温度・湿度制御機構113は、例えばヒータ加熱機構又はランプ加熱機構を備えている。ここでは、ヒータ加熱機構113aを図示する。

## 【0036】

噴霧ノズル102は、洗浄液を所望の気体と混合させて供給する、いわゆる2流体の線状ノズル（ラインノズル）であって、設置されたガラス基板111の表面と対向するように設けられており、液体である洗浄液を供給する洗浄液供給機構114と、気体を供給する気体供給機構115と、洗浄液と気体とが混合される混合チャンバー116と、混合された洗浄液と気体を液滴状態で対向配置されたガラス基板111の表面にライン状に均一噴霧するための多孔質セラミック板117とを備えて構成されている。

## 【0037】

なお、多孔質セラミック板117を有しない一般的なスプレーノズルを用いても良い。また、温水を液滴状態で噴霧する、いわゆる1流体の線状ノズルを用いることも考えられる。

## 【0038】

洗浄液供給機構114は、薬液、ここでは超純水（D I W）又はレジスト変質促進成分を含む超純水等を所定量（例えば20cc／分）供給するためのプランジャポンプ121と、プランジャポンプ121から供給された薬液を所望温度まで加熱する温水加熱器122と、温水加熱器122により加熱された薬液を混合チャンバー116に供給するための配管123とを備えて構成されている。

## 【0039】

レジスト変質促進成分としては、酸化性物質が、架橋または酸化の促進成分として有効である。例えば、過酸化水素はイオン注入処理レジスト膜も短時間に変

質・除去させる。強力なラジカル反応によるレジストの化学結合の酸化作用によると思われる。オゾン水も酸化の促進成分として有効である。

## 【0040】

その他の酸化性物質として、 $\text{Cl}_2-\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Br}_2-\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{I}_2-\text{KI}$ ,  $\text{NaClO}$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_7$ ,  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ などが選択される。

## 【0041】

アルカリは強力な促進成分である。例えばpH値で8~14程度、好ましくは10~12の苛性アルカリ水溶液が用いられる。レジスト表面に濡れ性・浸透性を持ち、除去作用が迅速となる。アルカリとして、 $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NaCO}_3$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{Ba(OH)}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{TMAH}$ などが用い得る。

## 【0042】

気体供給機構115は、水蒸気の供給ライン131と、 $\text{N}_2$ 等の高温ガスの供給ライン132とが選択的に、又は双方を併用して使用自在の状態とされている。水蒸気を生成するには大きな気化熱を要するが、 $\text{N}_2$ 等の高温ガスを用いることで省エネルギーが実現し、大幅な電力削減化が可能となる。また、後述するように、水蒸気の供給ライン131と $\text{N}_2$ 等の高温ガスの供給ライン132とを併用し、温度100%の高温ガスを生成して供給するようにしてもよい。

## 【0043】

水蒸気の供給ライン131は、超純水を所定量（例えば20cc/分）供給するためのダイアフラムポンプ124と、ダイアフラムポンプ124から供給された超純水を加熱して水蒸気を生成するベーパライザー125と、ベーパライザー125により生成された水蒸気を混合チャンバー116に供給するための配管126とを備えて構成されている。

## 【0044】

他方、高温ガスの供給ライン132は、ガスの流量調節器127と、ガスを所定温度に加熱するガス加熱器128とを備えて構成されている。

## 【0045】

この枚葉式レジスト除去装置を用いてガラス基板111表面のレジスト除去を

行うには、先ず、基板搬出入機構103によりガラス基板111を処理チャンバー101内に搬入する。このとき、ガラス基板111は処理チャンバー101内ではほぼ密閉された状態で、噴霧ノズル102の多孔質セラミック板117と対向する。

## 【0046】

そして、温度・湿度制御機構113により処理チャンバー101内の温度を所定温度、ここでは70℃～90℃、好ましくは80℃～90℃の範囲内の値、温度をほぼ100%の状態に制御した状態で、温水加熱器122により90℃程度とされた洗浄液と、ベーパライザー125により150℃程度に生成された水蒸気、又はガス加熱器128により150℃程度に生成された高温ガスとを混合チャンバー116内で混合させ、ガラス基板111を移動させながら、液滴状態とされた洗浄液を多孔質セラミック板117から基板111のレジスト膜に噴霧する。このとき、ガラス基板111の移動に従い、基板表面全体に徐々に洗浄液が均一に噴霧されてゆく。

## 【0047】

また、この枚葉式レジスト除去装置を用いてガラス基板111表面のレジスト除去を行うに際して、気体供給機構115を構成する水蒸気の供給ライン131とN<sub>2</sub>等の高温ガスの供給ライン132とを併用する態様も好適である。この場合、上記と同様に、温度・湿度制御機構113により処理チャンバー101内の温度を所定温度、ここでは70℃～90℃、好ましくは80℃～90℃の範囲内の値、温度をほぼ100%の状態に制御した状態で、温水加熱器122により90℃程度とされた洗浄液と、ベーパライザー125により150℃程度に生成された水蒸気及びガス加熱器128により150℃程度に生成された高温ガスを混合してなる温度100の高温ガスとを混合チャンバー116内で混合させ、ガラス基板111を移動させながら、液滴状態とされた洗浄液を多孔質セラミック板117から基板111のレジスト膜に噴霧する。このとき、噴霧ノズル102近傍における液滴状態の洗浄液を所望温度（70℃～90℃、好ましくは80℃～90℃）から殆ど温度低下させることなく噴霧することができる。そして、ガラス基板111の移動に従い、基板表面全体に徐々に洗浄液が均一に噴霧されてゆ

&lt;。

## 【0048】

ここで、本実施形態のように閉鎖空間を形成する処理チャンバー101を用いずに、開放空間で液滴状態の洗浄液を基板表面に噴霧した場合、噴霧ノズルの噴出口から離れるにつれて液滴温度が急速に低下し、レジスト除去に支障を来たすことが判っており、これに対して、本実施形態の処理チャンバー101を用いて閉鎖空間を形成することにより、液滴温度の低下を招来することなく高温に制御された液滴状態の洗浄液を噴霧することができる。

以下、具体的な実験例1を通じて、本実施形態の奏する前記効果について調べた結果を説明する。

## 【0049】

## —実験例1—

本例では、図2に示すように、通常の扇型2流体ノズル43を用い、洗浄液として超純水を供給する洗浄液供給機構41と、水蒸気の供給ラインを備えた気体供給機構42とをノズル43に接続し、ノズル43を所定のパーツボックス及びラップで囲って閉鎖空間44を形成した。

## 【0050】

そして、洗浄液供給機構41における超純水のノズル43への供給時の温度（温水温度）T1、及び気体供給機構42における水蒸気のノズル43への供給時の温度（ベーパー温度）T2をほぼ所定値（T1：87°C前後、T2：147°C前後）に保ち、閉鎖空間44内の雰囲気温度T6を19°C～86°Cまで変化させる。その際の、ノズル43の液滴噴出口から10mm下の位置の液滴温度T3、30mm下の位置の液滴温度T4、100mm下の位置の液滴温度T5をそれぞれ測定した。

## 【0051】

温度T1～T6の測定結果を以下の表1に、当該表1に基づき、雰囲気温度T6が20°Cのときと、T6が70°C～90°Cのときの温度T3、T4、T5の相違を調べた様子を図3にそれぞれ示す。

## 【0052】

【表1】

霧囲気温度とノズル噴出し温度の関係

霧囲気 温度 (°C)	噴出し 10mm下 (°C)	噴出し 30mm下 (°C)	噴出し 100mm下 (°C)	ベーパー 温度 (°C)	温水 温度 (°C)
19	67	54	43	146	83
71	81	77	74	146	86
72	82	78	75	147	87
73	83	78	76	148	87
74	83	79	77	148	88
75	84	80	78	148	87
76	84	81	79	148	88
77	85	81	79	148	88
78	85	82	80	148	88
79	86	82	81	148	88
80	86	83	82	148	88
81	87	84	83	148	88
82	88	85	84	148	88
83	88	85	84	148	88
84	89	86	85	148	88
85	89	87	86	148	88
86	90	88	87	147	88

## 【0053】

図3では、ノズルを囲む閉鎖空間を有しない従来の洗浄装置を用いた場合に相当する霧囲気温度T6を20°Cとし、このときにはノズル43の液滴噴出口から遠ざかるにつれて周辺外気に温度を奪われて急速に液滴温度が低下することが判る。これに対して、本実施形態のようにノズルを囲む閉鎖空間を形成し、霧囲気温度T6を70°C~90°C、好ましくは80°C~90°C程度とすることにより、液滴温度T3, T4, T5は極めて近接し、しかも液滴噴出口から100mm程度離れてもほぼ液滴噴出口における液滴温度を保つことが判った。

## 【0054】

従来の洗浄装置ではノズルの液滴噴出口から離れると液滴温度の急速な低下を来たすため、液滴噴出口から10mm程度離れた位置に洗浄対象である基板表面を配していたが、上記実験結果からも判るように、10mm程度離れた位置でも

かなりの温度低下が生じる。これに対して、本実施形態のようにノズルを囲む閉鎖空間を設け、空間内の雰囲気温度を所定の高温に保つことで、ノズルの液滴噴出口と基板表面までの距離の許容範囲が増加し、プロセスマージンを大幅に向上させることができる。

#### 【0055】

また、気体供給機構115においてN<sub>2</sub>等の高温ガスの供給ライン132のみを用いてドライな高温ガスを供給し、液滴状態の洗浄液を基板表面に噴霧する場合、大幅な電力削減化が可能となる反面、①ノズル内で高温ガスと液体の洗浄液が接触した際、高温ガスがドライであるために洗浄液が気化し、②ノズルから噴出直後の断熱膨張により、ノズル近傍で洗浄液の温度低下を惹起することが判っている。これに対して本実施形態では、処理チャンバー101を用いて閉鎖空間を形成することに加え、水蒸気の供給ライン131とN<sub>2</sub>等の高温ガスの供給ライン132とを併用して、温度100の高温ガスと洗浄液からなる液滴状態の洗浄液を生成して供給することにより、ノズル近傍では洗浄液の温度を低下させることなく所望に保つとともに、ノズルから離間した部位では閉鎖空間により液滴温度の低下を招来することなく高温に制御された液滴状態の洗浄液を噴霧することができる。

以下、具体的な実験例2を通じて、本実施形態の奏する前記効果について調べた結果を説明する。

#### 【0056】

##### 一 実験例2 -

本例では、図4に示すように、通常の扇型2流体ノズル54を用い、洗浄液として超純水を供給する洗浄液供給機構51と、N<sub>2</sub>等の高温ガスの供給ラインを備えたドライガス供給機構52と、水蒸気の供給ラインを備えた水蒸気供給機構53とをノズル54に接続し、ノズル54を所定のパツボックス及びラップで囲って閉鎖空間55を形成した。

#### 【0057】

そして、ドライガス供給機構52における高温ガスのノズル54への供給時の温度T1、水蒸気供給機構53における超純水の水蒸気のノズル54への供給時

の温度T2、高温ガスと超純水の水蒸気とが混合された温度100%の高温ガスの温度T3、ノズル54の液滴噴出口から10mm下の位置における液滴温度T4をそれぞれ測定した。

温度T1～T4の測定結果を以下の表2に示す。

【0058】

【表2】

温水	ノズル導入前の流体の状態			T4噴出部 10mm下 温度(°C)	雰囲気 温度 (°C)		
	気体導入側		T3混合後				
	T1N <sub>2</sub> ガス	T2蒸気					
相対湿度 100%AIR	20cc/min 90°C	6NL/min 205°C	14.4L/min 157°C	20.4L/min 133°C	82 80		
DRY N <sub>2</sub> ガス	20cc/min 82°C	18NL/min 213°C	-	-	42 38		
蒸気のみ による 噴出し (参考)	20cc/min 88°C	-	32L/min 147°C	-	90 86		

※N<sub>2</sub>ガスと蒸気を混合した後の湿度は未確認

【0059】

相対湿度100%に相当する量の水蒸気を加えた高温ガスを用いた液滴の噴出時の温度（液滴温度T4）は82°Cとなり、目標とする80°C以上を達成することができた。一方、同じ閉鎖空間内で高温ガスのみを用いた液滴の噴出時の温度は42°Cとなり、目標とする温度付近まで上がらなかった。

【0060】

この場合、高温ガスに加えて水蒸気を用いることから、消費電力の増大を最小限に抑えることが必要である。そこで、上記の実験に伴い消費電力を試算してみた。その結果を以下の表3に示す。

【0061】

【表3】

## 消費電力の試算(期待流量18L/minとした場合の比較)

	温水	高温N <sub>2</sub> ガス	蒸気	Total
相対湿度 100%N <sub>2</sub> ガス	94W (20cc/min)	19W (6NL/min)	283W (12L/min)	396W
蒸気投入	94W (20cc/min)		424.5W (18NL/min)	519W

【0062】

このように、目標となる液滴の噴出時の温度に合わせて、水蒸気と高温ガスの最適な比率を調べることにより、消費電力を抑えることが可能であることが判った。当該試算結果によれば、液滴噴霧のための気体として水蒸気のみを用いる場合に比して24%の消費電力が低減する。

【0063】

以上説明したように、本実施形態によれば、洗浄液を基板表面のレジスト膜に噴霧して当該レジスト膜を除去するに際して、エネルギー低減化を考慮して洗浄液を気化させることなく液滴状態とし、更にはレジスト膜に接触するときの前記液滴の温度を所望に制御(70°C以上)し、確実なレジスト膜の除去を可能とするにあり、資源・エネルギー多消費型技術からの脱却、即ちレジストの除去にエネルギーや化学溶剤に依存しない環境共生型技術を実現することが可能となる。

【0064】

なお、本実施形態では、洗浄対象である基板として、FPDのガラス基板について例示したが、本発明はこれらに限定されるものではなく、例えばプリント基板等の洗浄に用いても好適である。

【0065】

(第2の実施形態)

本実施形態では、略円形状のシリコンウェーハ等の半導体基板を洗浄対象とする枚葉式レジスト除去装置及びこれを用いた除去方法を例示する。

【0066】

図5は、第2の実施形態によるレジスト膜除去装置の概略構成を示す断面図で

ある。

この装置は、洗浄対象である基板11が設置され、内部に基板11を設置した状態で当該基板11を内包する閉鎖空間を構成する処理チャンバー1と、洗浄液をいわゆる液滴状態で基板11の表面に噴霧する噴霧ノズル2とを備えて構成されている。

【0067】

処理チャンバー1は、樹脂又はSUSからなり、設置された基板11を回転させるスピニング機構12と、基板11の当該チャンバー内への搬入・搬出を行う不図示の基板搬出入機構と、処理の終了した洗浄液を排出する配管を有する排液機構13と、当該チャンバー内の雰囲気を所望の温度及び湿度に制御する温度・湿度制御機構14と、後述するN<sub>2</sub>等の高温ガスの供給ライン32を用いる際に、不足する熱量を水蒸気等の供給により補給する熱量補給配管19とを備えて構成されている。この温度・湿度制御機構14は、例えばヒータ加熱機構又はランプ加熱機構を備えている。ここでは、ヒータ加熱機構13aを図示する。なお、スピニング機構12を用いずに、基板11を静止させた状態で洗浄を行う構成としても良い。

【0068】

噴霧ノズル2は、洗浄液を所望の気体と混合させ、粒径が10μm～200μm程度の液滴状態として供給する、いわゆる2流体ノズルであって、スピニング回転機構12に設置された基板11の表面と対向するように設けられており、液体である洗浄液を供給する洗浄液供給機構15と、気体を供給する気体供給機構16と、洗浄液と気体とが混合される混合チャンバー17と、混合された洗浄液と気体を液滴状態で対向配置された基板11の表面に均一に噴霧するための略円形状の多孔質セラミック板18とを備えて構成されている。

【0069】

なお、多孔質セラミック板18を有しない一般的なスプレーノズルを用いても良い。また、温水を液滴状態で噴霧する、いわゆる1流体の線状ノズルを用いることも考えられる。

【0070】

洗浄液供給機構15は、薬液、ここでは超純水(DIW)又はレジスト変質促進成分を含む超純水等を所定量(例えば20cc/分)供給するためのプランジャポンプ21と、プランジャポンプ21から供給された薬液を所望温度まで加熱する温水加熱器22と、温水加熱器22により加熱された薬液を混合チャンバー17に供給するための配管23とを備えて構成されている。

## 【0071】

レジスト変質促進成分としては、酸化性物質が、架橋または酸化の促進成分として有効である。例えば、過酸化水素はイオン注入処理レジスト膜も短時間に変質・除去させる。強力なラジカル反応によるレジストの化学結合の酸化作用によると思われる。オゾン水も酸化の促進成分として有効である。

## 【0072】

その他の酸化性物質として、 $\text{Cl}_2-\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Br}_2-\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{I}_2-\text{KI}$ ,  $\text{NaClO}$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_7$ ,  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ などが選択される。

## 【0073】

アルカリは強力な促進成分である。例えばpH値で8~14程度、好ましくは10~12の苛性アルカリ水溶液が用いられる。レジスト表面に濡れ性・浸透性を持ち、除去作用が迅速となる。アルカリとして、 $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NaCO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , TMAHなどが用い得る。

## 【0074】

気体供給機構16は、水蒸気の供給ライン31と、 $\text{N}_2$ 等の高温ガスの供給ライン32とが選択的に、又は両者を併用して使用自在の状態とされている。水蒸気を生成するには大きな気化熱を要するが、 $\text{N}_2$ 等の高温ガスを用いることで省エネルギーが実現し、大幅な電力削減化が可能となる。

## 【0075】

水蒸気の供給ライン31は、超純水を所定量(例えば20cc/分)供給するためのダイアフラムポンプ24と、ダイアフラムポンプ24から供給された超純水を加熱して水蒸気を生成するベーパライザー25と、ベーパライザー25により生成された水蒸気を混合チャンバー17に供給するための配管26とを備えて

構成されている。

【0076】

他方、高温ガスの供給ライン32は、ガスの流量調節器27と、ガスを所定温度に加熱するガス加熱器28とを備えて構成されている。

【0077】

この枚葉式レジスト除去装置を用いて基板11表面のレジスト除去を行うには、先ず、基板搬出入機構により基板11を処理チャンバー1内のスピニング機構12に配置する。このとき、基板11は処理チャンバー1内で密閉された状態で、噴霧ノズル2の多孔質セラミック板18と対向する。

【0078】

そして、温度・湿度制御機構14により処理チャンバー1内の温度を所定温度、ここでは70℃～90℃、好ましくは80℃～90℃の範囲内の値、温度をほぼ100%の状態に制御した状態で、温水加熱器22により90℃程度とされた洗浄液と、ベーパライザ25により150℃程度に生成された水蒸気、又はガス加熱器28により150℃程度に生成された高温ガスとを混合チャンバー17内で混合させ、液滴状態とされた洗浄液を多孔質セラミック板18から基板11のレジスト膜に均一噴霧する。

【0079】

本実施形態においても、第1の実施形態と同様に、ノズルを囲む閉鎖空間を設け、空間内の雰囲気温度を所定の高温に保つことで、ノズルの液滴噴出口と基板表面までの距離の許容範囲が増加し、プロセスマージンを大幅に向上させることができる。

【0080】

以上説明したように、本実施形態によれば、洗浄液を基板表面のレジスト膜に噴霧して当該レジスト膜を除去するに際して、エネルギー低減化を考慮して洗浄液を液滴状態とし、更にはレジスト膜に接触するときの前記液滴の温度を所望に制御（70℃以上）し、確実なレジスト膜の除去を可能とすることにあり、資源・エネルギー多消費型技術からの脱却、即ちレジストの除去にエネルギーや化学溶剤に依存しない環境共生型技術を実現することが可能となる。

## 【0081】

なお、本実施形態では、洗浄対象である基板として、半導体基板のシリコンウエーハについて例示したが、本発明はこれらに限定されるものではなく、例えばフォトリソグラフィーに用いるフォトマスクの洗浄に用いても好適である。

## 【0082】

## 【発明の効果】

本発明によれば、洗浄液を基板表面のレジスト膜（又は有機物）に噴霧して当該レジスト膜（又は有機物）を除去するに際して、エネルギー低減化を考慮して洗浄液を液滴状態とし、更にはレジスト膜（又は有機物）に接触するときの前記液滴の温度を所望に制御し、確実なレジスト膜（又は有機物）の除去を可能とすることにあり、資源・エネルギー多消費型技術からの脱却、即ちレジスト（又は有機物）の除去にエネルギーや化学溶剤に依存しない環境共生型技術を実現させるレジスト膜（有機物）除去装置及びレジスト膜（有機物）除去方法を提供することが可能となる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

第1の実施形態によるレジスト膜除去装置の概略構成を示す断面図である。

## 【図2】

本発明の効果を確認するための実験例1に供された洗浄装置の模式図である。

## 【図3】

ノズル噴出口から離れた各位置における液滴温度と閉鎖空間内の雰囲気温度との関係を示す特性図である

## 【図4】

本発明の効果を確認するための実験例2に供された洗浄装置の模式図である。

## 【図5】

第2の実施形態によるレジスト膜除去装置の概略構成を示す断面図である。

## 【符号の説明】

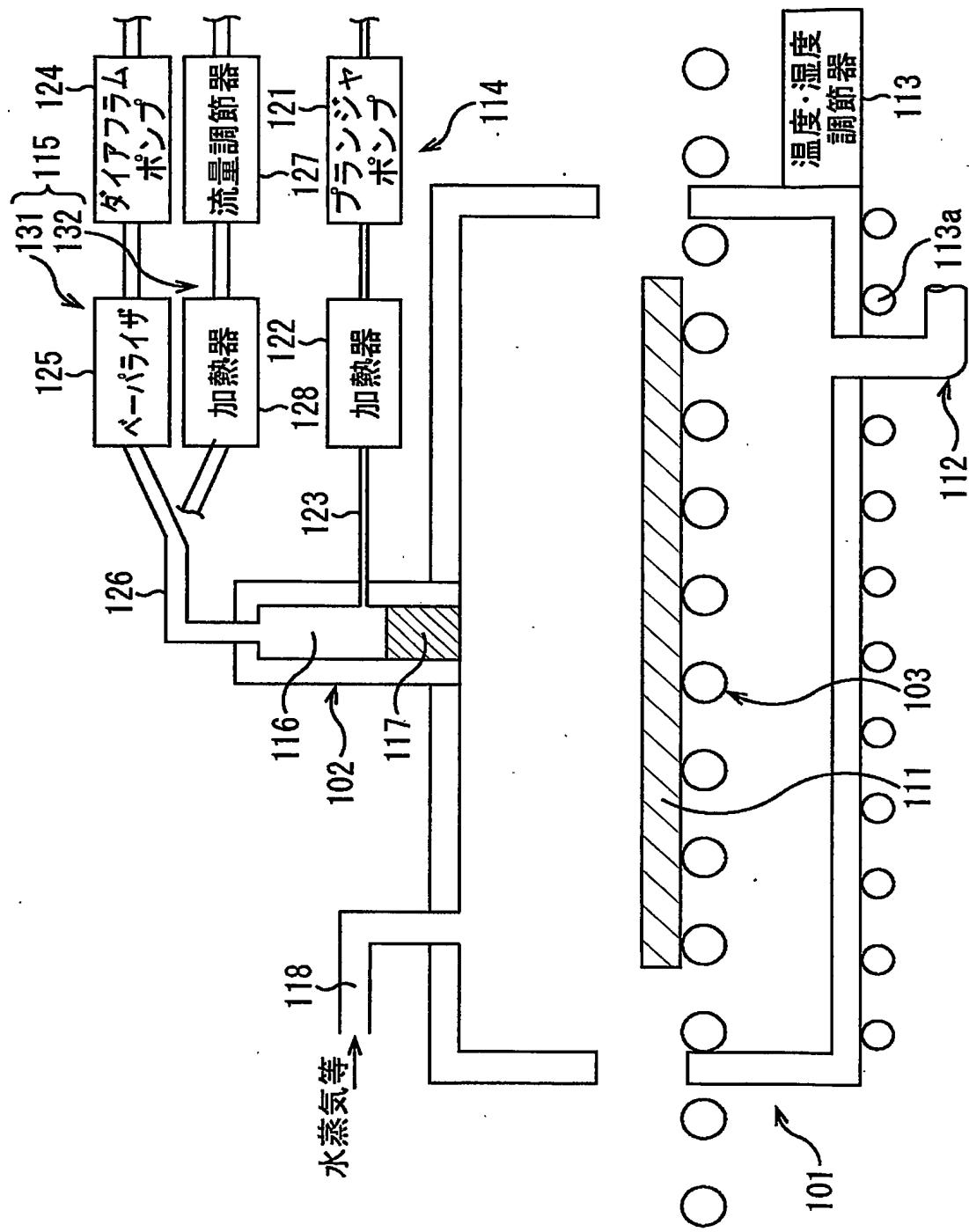
- 1 101 処理チャンバー
- 2 102 噴霧ノズル

- 1 1 半導体基板
- 1 2 スピン機構
- 1 3, 1 1 2 排液機構
- 1 4, 1 1 3 温度・湿度制御機構
- 1 4 a, 1 1 3 a ヒータ加熱機構
- 1 5, 4 1, 5 1, 1 1 4 洗浄液供給機構
- 1 6, 4 2, 1 1 5 気体供給機構
- 1 7, 1 1 6 混合チャンバー
- 1 8, 1 1 7 多孔質セラミック板
- 1 9, 1 1 8 热量補給配管
- 2 1, 1 2 1 プランジャポンプ
- 2 2, 1 2 2 温水加熱器
- 2 3, 2 6, 1 2 3, 1 2 6 配管
- 2 4, 1 2 4 ダイアフラムポンプ
- 2 5, 1 2 5 ベーパライザー
- 2 7, 1 2 7 ガスの流量調節器
- 2 8, 1 2 8 ガス加熱器
- 3 1, 1 3 1 水蒸気の供給ライン
- 3 2, 1 3 2 高温ガスの供給ライン
- 4 3, 5 4 ノズル
- 4 3, 5 5 閉鎖空間
- 5 2 ドライガス供給機構
- 5 3 水蒸気供給機構
- 1 1 1 ガラス基板
- 1 0 3 基板搬出入機構

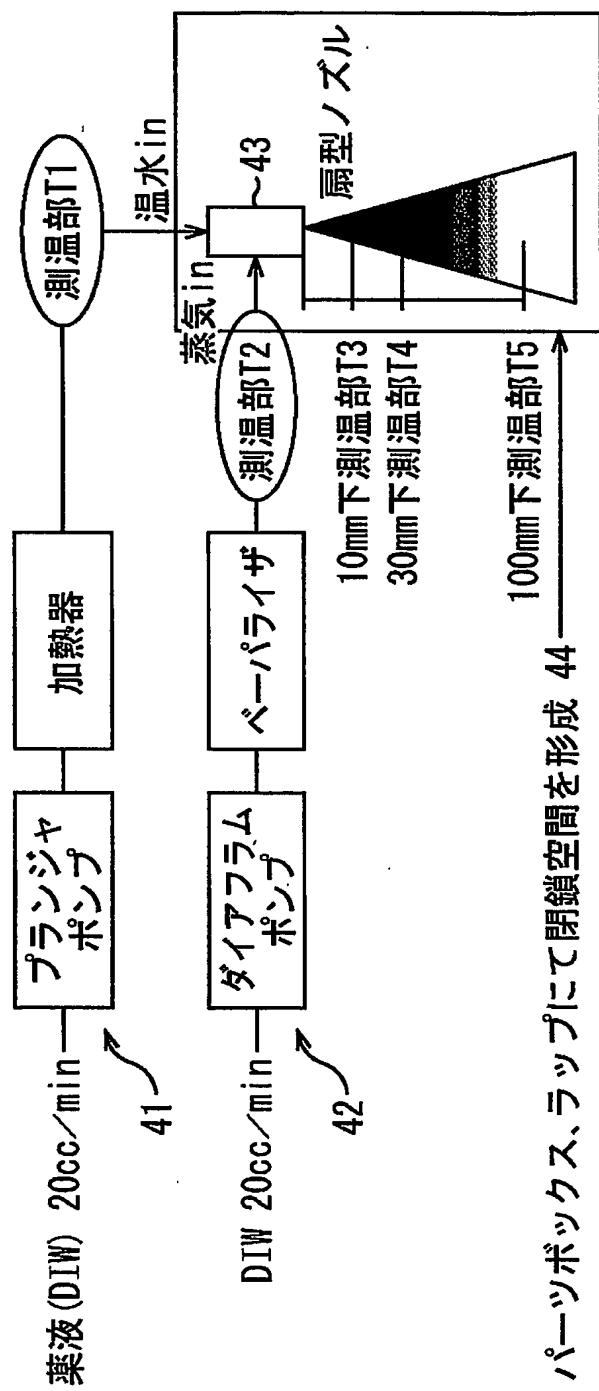
【書類名】

図面

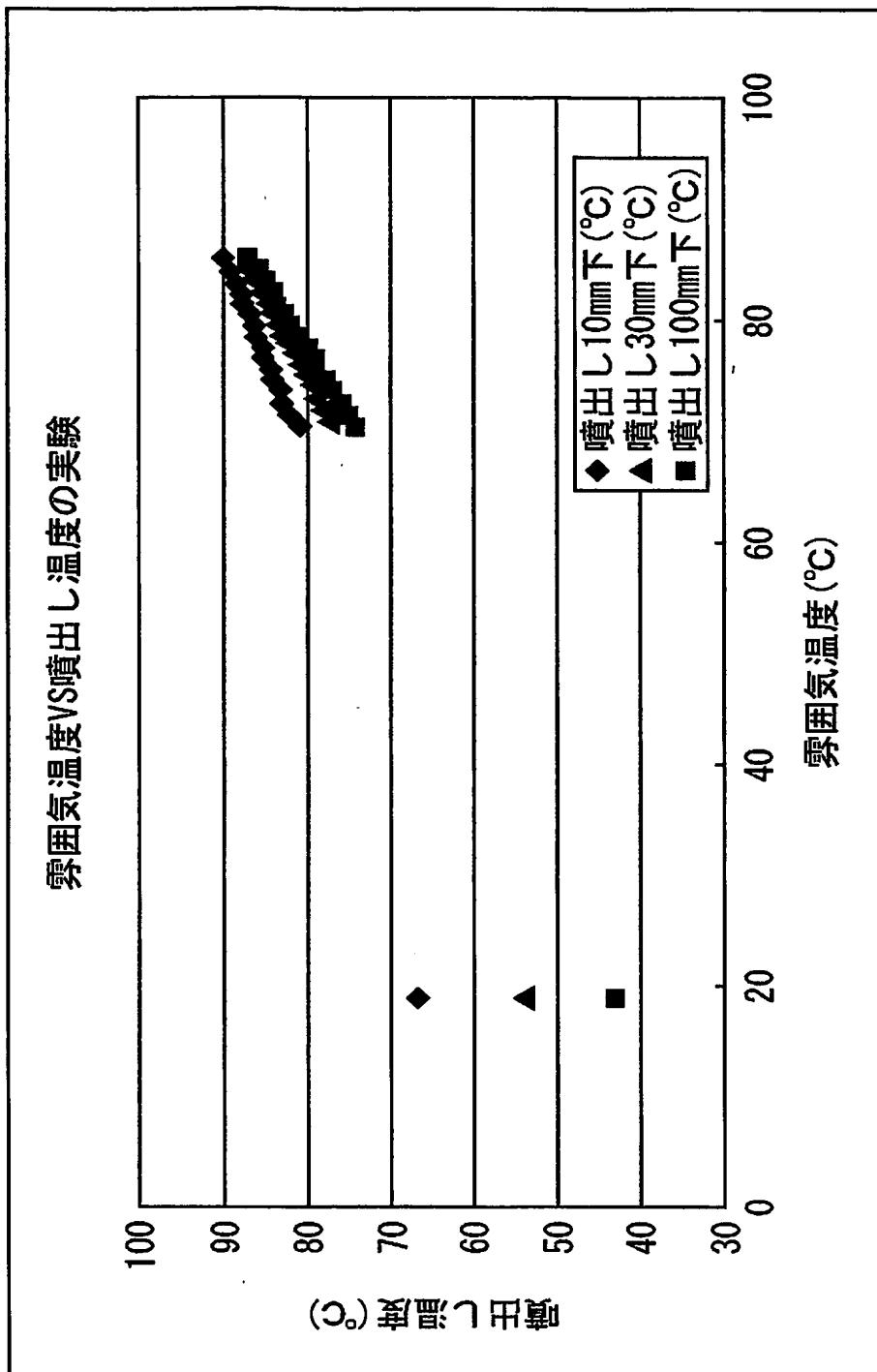
【図1】



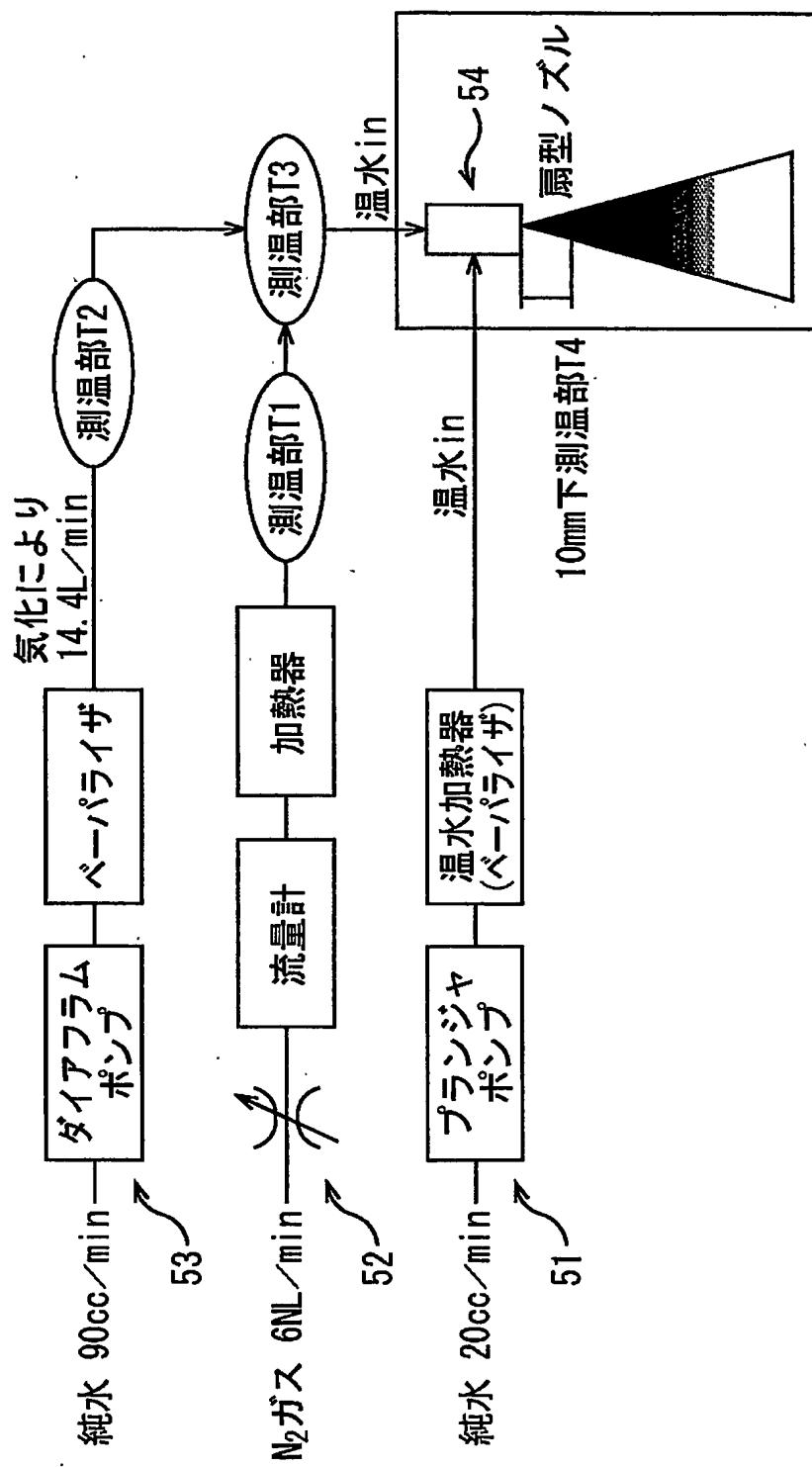
【図2】



【図3】

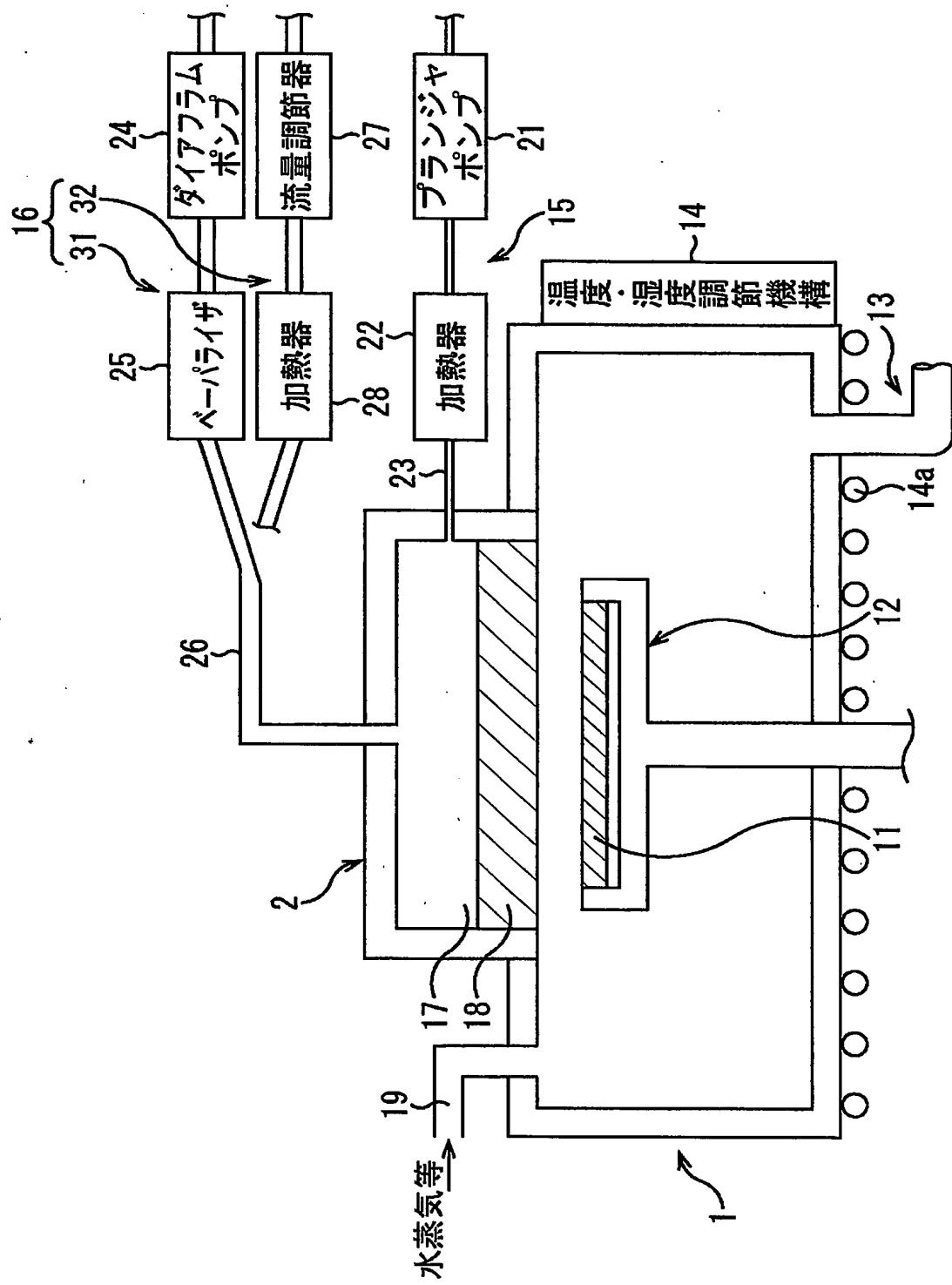


【図4】



実験構成図

【図5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 洗浄液を基板表面のレジスト膜に噴霧して当該レジスト膜を除去するに際して、エネルギー低減化を考慮して洗浄液を液滴状態とし、更にはレジスト膜に接触するときの前記液滴の温度を所望に制御し、確実なレジスト膜の除去を可能とする。

【解決手段】 枚葉式レジスト除去装置は、洗浄対象である基板111が設置され、閉鎖空間を構成する処理チャンバー101と、洗浄液をいわゆる液滴状態で基板111の表面に噴霧する噴霧ノズル102とを備えて構成され、処理チャンバー101により、配置された基板111が噴霧ノズル102と対向した状態で、基板111を内包する前記閉鎖空間が形成される。

【選択図】 図1

出願人履歴情報

識別番号 [596089517]

1. 変更年月日 2000年 6月20日

[変更理由] 名称変更

住 所 東京都文京区本郷4-1-4

氏 名 ユーシーティー株式会社

出願人履歴情報

識別番号 [000005902]

1. 変更年月日 1990年 8月 8日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区築地5丁目6番4号

氏 名 三井造船株式会社